

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10312789 A**

(43) Date of publication of application: **24 . 11 . 98**

(51) Int. Cl.

H01M 4/02
H01M 4/58
H01M 6/18
H01M 6/22
H01M 10/40

(21) Application number: **09120411**

(22) Date of filing: **12 . 05 . 97**

(71) Applicant: **YUASA CORP**

(72) Inventor: **INAMASU TOKUO**

(54) **NONAQUEOUS SOLID ELECTROLYTE BATTERY** COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To prevent the expansion/shrinkage of crystals of an active material and an impedance increase in grains due to charges and discharges, improve charge/discharge cycle characteristics, prevent a liquid leakage, and make a battery lightweight and safe by using a solid electrolyte dissolved with a base electrolyte, and using a phosphoric acid compound for the principal constituent of an active material storing and discharging lithium.

SOLUTION: When an organic solid electrolyte is used as a solid electrolyte, a polymer matrix material (gel electrolyte) containing a nonaqueous electrolyte in a polyethylene oxide derivative or a polymer containing at least this derivative and fluoro-rubber is effective. The phosphoric acid compound used as the principal constituent of an active material contains iron, and it is expressed by the formula. The phosphoric acid compound has little change of crystals caused by charges and discharges, and the active material is not isolated by the charge/discharge cycle. Sufficient ionic conduction can be continuously obtained, and excellent charge/discharge characteristics can be attained.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-312789

(43) 公開日 平成10年(1998)11月24日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	F I	
H 0 1 M	4/02	H 0 1 M	4/02 B
	4/58		4/58
	6/18		6/18 E
	6/22		6/22 C
	10/40		10/40 B
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 6 頁)			

(21) 出願番号 特願平9-120411
(22) 出願日 平成9年(1997)5月12日

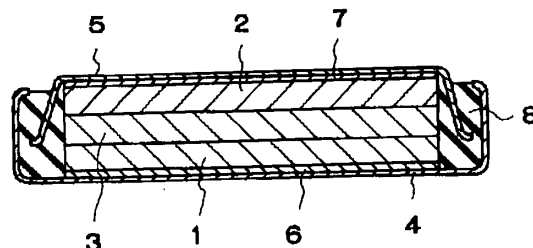
(71) 出願人 000006688
株式会社ユアサコーポレーション
大阪府高槻市城西町6番6号
(72) 発明者 稲益 徳雄
大阪府高槻市城西町6番6号 株式会社ユ
アサコーポレーション内

(54) 【発明の名称】 非水固体電解質電池

(57) 【要約】

【目的】 充放電に伴う活物質の結晶が膨張収縮することや、粒子内部のインピーダンス増加を防止すること、充放電サイクル特性に優れ、軽量で液漏れのない安全な非水固体電解質電池を提供することを目的とする。

【構成】 支持電解質を溶解した固体電解質を用い、リチウムを吸蔵、放出する活物質の主成分にリン酸化合物を用いる非水固体電解質電池とすることで、上記目的を達成できる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持電解質を溶解した固体電解質を用い、リチウムを吸蔵、放出する活物質の主成分にリン酸化合物を用いることを特徴とする非水固体電解質電池。

【請求項2】 前記固体電解質が、有機固体電解質であることを特徴とする請求項1記載の非水固体電解質電池。

【請求項3】 前記有機固体電解質が、ゲル電解質であることを特徴とする請求項2記載の非水固体電解質電池。

【請求項4】 前記非水固体電解質電池の活物質の主成分であるリン酸化合物が、鉄を含んでいることを特徴とする請求項1記載の非水固体電解質電池。

【請求項5】 前記非水固体電解質電池の活物質の主成分であるリン酸化合物が、化学式 Li_xFePO_4 で表されることを特徴とする請求項1記載の非水固体電解質電池。

【請求項6】 前記非水固体電解質電池の形状が、フィルム状であることを特徴とする請求項1～5記載の非水固体電解質電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、軽量で優れたサイクル特性を示し、かつ液漏れのない安全な非水固体電解質電池に関する。

【0002】

【従来の技術】固体電解質を用いた非水電解質電池は、小型、軽量であり、液漏れのない優れた電池である。この種の電池は、これまで負極にリチウム金属、正極にV、Co、Mn等の酸化物を用いることが代表的であったが、充電時に生成するリチウムの樹枝状析出（デンドライト）のため、サイクル寿命の面で問題があった。また、このデンドライトはセパレーターを貫通し内部短絡を引き起こしたり、発火の原因ともなっている。

【0003】また、上記のような充電時に生成するデンドライトを防止する目的で負極にリチウム合金も用いられたが、充電量が大きくなると負極の微細粉化や、負極活物質の脱落などの問題があった。

【0004】一方、長寿命化及び安全性のために負極に炭素材料を用いる電池などが注目を集めている。しかしながら、負極に用いられる炭素材料は、リチウムのドーピング、脱ドーピングに伴い格子定数が変化し、活物質の膨張、収縮が生じる。そのため、固体電解質を用いる場合、活物質のイオンの孤立化を生じサイクル特性が不十分であった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】そのため、固体電解質を用いる電池のサイクル特性を向上させるためには、充電時のリチウムの吸蔵放出の際に結晶系の変化や体積変化が少なく、サイクル特性の優れた電池材料の開発が

望まれている。

【0006】本発明は上記のような課題を解決するもので、充放電に伴う活物質の結晶が膨張収縮することや、粒子内部のインピーダンス増加を防止することで、充放電サイクル特性に優れ、軽量で液漏れのない安全な非水固体電解質電池を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】固体電解質を用いた非水電解質電池は、軽量でかつ液漏れのない安全な電池として注目を集めている。つまり、固体電解質を用いた電池は電解質が固体であるため、電解質の流動性が電解液のみを使用した電池系に比べてほとんどなく、また引火も起こりにくいことから漏液のない安全な電池の提供が可能となる。一方、正極や負極となる活物質は、リチウムといったような物質の移動を含むことから、充放電に伴う結晶構造の変化、及び結晶の体積膨張、収縮が観察される。つまり、固体電解質を用いる電池において、充放電に伴う結晶構造の変化、及び結晶の体積膨張、収縮の大きな活物質を用いると、固体電解質がその変化に追従できず、活物質のイオンの孤立を生じ、サイクル劣化要因の一つとなる。すなわち、固体電解質を用いる電池においては、充放電に伴う結晶構造の変化、及び結晶の体積膨張、収縮の小さな活物質を用いることがサイクル特性向上に重要であることを見出し、本発明に至った。

【0008】本発明は前記問題点を鑑みてなされたものであって、非水固体電解質電池に使用され、リチウムを吸蔵、放出する活物質の主成分にリン酸化合物を用いることを特徴とする。

【0009】本発明に関わる固体電解質は、高エネルギー密度を達成するためには有機固体電解質であることが好ましい。さらに、良好な充放電特性を得るには有機固体電解質はゲル電解質であることが好ましい。また、活物質の主成分であるリン酸化合物が鉄を含んでいることが望ましく、そのリン酸化合物として化学式 Li_xFePO_4 で表されることが最も望ましい。電池形状としては、高エネルギー密度を達成するためにフィルム状であることが望ましい。

【0010】本発明が、支持電解質を溶解した固体電解質を用い、リチウムを吸蔵、放出する活物質の主成分にリン酸化合物を用いることにより、以上の様な優れた充放電サイクル特性が得られる理由は、必ずしも明確ではないが以下のように考察される。すなわち、固体電解質を用いた従来の正負極材料は、充放電に伴う結晶の変化により体積変化が起こり、固体電解質との界面に隙間を生じ、活物質が孤立化することによりサイクル劣化が起こっていたと考えられる。しかし、本発明で用いているリン酸化合物は、充放電に伴う結晶の変化が殆どみられず、よってサイクルに伴う活物質の孤立化を生じないことから、十分なイオン伝導をいつまでも得られることが

でき、優れた充放電サイクル特性が得られ、軽量で液漏れのない安全な非水固体電解質電池を実現できる。さらに、軽量化の目的からこの非水固体電解質電池の形状はフィルム状であることが好ましい。

【0011】リン酸化合物としては化学式 $Li_xM_y(PO_4)_z$ で示される。Mは遷移金属が好ましく、遷移金属の中でもTi、Feが好ましく、さらにFeは資源的に豊富であることからさらに好ましい。式中のx、y、zはMの価数によって決定される。例えばMがFeの場合、化学式 $Li_{1-x}Fe_x(PO_4)_z$ 、 $Li_{1-x}Fe_xPO_4$ 等があげられる。中でも、 Li_xFePO_4 は、リチウムの吸蔵、放出における結晶構造の変化がほとんど見られないため最も好ましい。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明の固体電解質として、例えば無機固体電解質、有機固体電解質、無機有機固体電解質、溶融塩等を用いることができる。無機固体電解質には、リチウムの窒化物、ハロゲン化物、酸素酸塩、硫化リン化合物などがよく知られており、これらの1種または2種以上を混合して用いることができる。なかでも、 Li_3N 、 LiI 、 Li_3NI_2 、 Li_3N-LiI 、 $LiOH$ 、 Li_4SiO_4 、 Li_4SiO_4-LiI 、 $LiOH$ 、 $xLi_3PO_4-(1-x)Li_4SiO_4$ 、 Li_2SiS_3 等が有効である。一方有機固体電解質では、ポリエチレンオキサイド誘導体か少なくとも該誘導体を含むポリマー、ポリプロピレンオキサイド誘導体か少なくとも該誘導体を含むポリマー、ポリフォスファゼンや該誘導体、イオン解離基を含むポリマー、リン酸エステルポリマー誘導体、さらにポリビニルピリジン誘導体、ビスフェノールA誘導体、ポリアクリロニトリル、ポリビニリデンフルオライド、フッ素ゴム等に非水電解液を含有させた高分子マトリックス材料（ゲル電解質）等が有効である。この非水電解液の有機溶媒として、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、γ-ブチロラクトン等のエステル類や、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン等の置換テトラヒドロフラン、ジオキソラン、ジエチルエーテル、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、メトキシエトキシエタン等のエーテル類、ジメチルスルホキシド、スルホラン、メチルスルホラン、アセトニトリル、ギ酸メチル、酢酸メチル、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド等が挙げられ、これらを単独又は混合溶媒として用いることができる。また、これら無機と有機固体電解質を併用する方法も有効である。上記のような固体電解質に用いる支持電解質塩としては、 $LiClO_4$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiN(CF_3SO_2)_2$ 等が挙げられる。

【0013】本発明非水固体電解質電池において、電極

合剤として導電剤や結着剤やフィラー等を添加することができる。導電剤としては、電池性能に悪影響を及ぼさない電子伝導性材料であれば何でも良い。通常、天然黒鉛（鱗片状黒鉛、土状黒鉛など）、人造黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、カーボンウイスカー、炭素繊維や金属（銅、ニッケル、鉄、銀、金など）粉、金属繊維、金属の蒸着、導電性セラミックス材料等の導電性材料を1種またはそれらの混合物として含ませることができる。その添加量は1～50重量%が好ましく、特に2～30重量%が好ましい。

【0014】結着剤としては、通常、テトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレンジエンターポリマー（EPDM）、スルホン化EPDM、スチレンブタジエンゴム（SBR）、フッ素ゴム、カルボキシメチルセルロース等といった熱可塑性樹脂、ゴム弾性を有するポリマー、多糖類等を1種または2種以上の混合物として用いることができる。また、多糖類の様にリチウムと反応する官能基を有する結着剤は、例えばメチル化するなどしてその官能基を失活させておくことが望ましい。その添加量としては、1～50重量%が好ましく、特に2～30重量%が好ましい。

【0015】フィラーとしては、電池性能に悪影響を及ぼさない材料であれば何でも良い。通常、ポリプロピレン、ポリエチレン等のオレフィン系ポリマー、アエロジル、アルミナ、炭素等が用いられる。フィラーの添加量は0～30重量%が好ましい。

【0016】本発明リン酸化合物を負極活物質として用いる場合、その正極活物質としては、 MnO_2 、 MoO_3 、 V_2O_5 、 Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 、 $Li_xMn_2O_4$ 、等の金属酸化物や、 TiS_2 、 MoS_2 、 $NbSe_3$ 等の金属カルコゲン化物、ポリアセレン、ポリパラフェニレン、ポリピロール、ポリアニリン等のグラファイト層間化合物、及び導電性高分子等のアルカリ金属イオンや、アニオンを吸放出可能な各種の物質を利用することができる。

【0017】特に本発明の非水固体電解質電池の場合、高エネルギー密度という観点から V_2O_5 、 MnO_2 、 Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 、 $Li_xMn_2O_4$ 等の3～4Vの電極電位を有するものが望ましい。特に Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 、 $Li_xMn_2O_4$ 等のリチウム含有遷移金属酸化物が好ましい。なかでも、充放電に伴う体積変化が少ないことから、前記非水固体電解質電池の正極活物質の主成分が $Li_xCo_aNi_bO_2$ （ $a \geq 0$ 、 $0 \leq b \leq 1$ ）であることが望ましい。その上、 $b = 0.5$ の場合最も充放電に伴う体積変化が少ないことからさらに望ましい。

【0018】一方、本発明リン酸化合物を正極活物質として用いる場合、その負極活物質としては、リチウム金属、リチウム合金、シリコンやゲルマニウムに不純物を

ドーピングした外来半導体、スズ酸化物、リチウム系スピネル酸化物等の金属酸化物や金属カルコゲン化合物、本発明で用いているリン酸化合物、グラファイト層間化合物や難黒鉛化材料等の炭素材料等があげられる。特に本発明の非水固体電解質電池の場合、高エネルギー密度という観点からリチウム金属、リチウム合金等の0~1Vの電極電位を有するものが望ましい。また、チタン系スピネル酸化物には、 $Li_4Ti_5O_{12}$ のように、充放電に伴う結晶系の変化が見られないものもあり、このような特性は固体電解質電池の場合特に好ましい。

【0019】固体電解質と併用してセパレーターを用いることができる。セパレーターとしては、イオンの透過度が優れ、機械的強度のある絶縁性薄膜を用いることができる。耐有機溶剤性と疎水性からポリプロピレンやポリエチレンといったオレフィン系のポリマー、ガラス繊維、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン等からつくられたシート、微孔膜、不織布が用いられる。セパレーターの孔径は、一般に電池に用いられる範囲のものであり、例えば0.01~10 μm である。また、その厚みについても同様で、一般に電池に用いられる範囲のものであり、例えば5~300 μm である。

【0020】本発明に用いる正負極活物質は、平均粒子サイズ0.1~100 μm である粉体が望ましい。所定の形状を得る上で、粉体を得るためには粉碎機や分級機や造粒機が用いられる。例えば、乳鉢、ボールミル、サンドミル、振動ボールミル、遊星ボールミル、ジェットミル、カウンタージェットミル、旋回気流型ジェットミルや篩等が用いられる。粉碎時には水、あるいはヘキサン等の有機溶剤を共存させた湿式粉碎を用いることもできる。分級方法としては、特に限定はなく、篩や風力分級機などが乾式、湿式ともに必要に応じて用いられる。

【0021】本発明に併せて用いることができる負極材料としては、リチウム金属、リチウム合金などや、リチウムイオンまたはリチウム金属を吸蔵放出できる合金、焼成炭素質化合物やカルコゲン化合物、メチルリチウム等のリチウムを含有する有機化合物等が挙げられる。また、リチウム金属やリチウム合金、リチウムを含有する有機化合物を併用することによって、本発明に用いる負極活物質をあらかじめ低い（卑な）電位にすることや、初期効率の改善が可能である。

【0022】電極活物質の集電体としては、構成された電池において悪影響を及ぼさない電子伝導体であれば何でもよい。例えば、正極材料としては、アルミニウム、チタン、ステンレス鋼、ニッケル、焼成炭素、導電性高分子、導電性ガラス等の他に、接着性、導電性、耐酸化性向上の目的で、アルミニウムや銅等の表面をカーボン、ニッケル、チタンや銀等で処理した物を用いることができる。負極材料としては、銅、ステンレス鋼、ニッケル、アルミニウム、チタン、焼成炭素、導電性高分子、導電性ガラス、Al-Cd合金等の他に、接着性、

導電性、耐酸化性向上の目的で、銅等の表面をカーボン、ニッケル、チタンや銀等で処理した物を用いることができる。これらの材料については表面を酸化処理することも可能である。これらの形状については、フォイル状の他、フィルム状、シート状、ネット状、パンチ、エキスパンドされた形状、ラス体、多孔質体、発砲体、繊維群の形成体等が用いられる。厚みは特に限定はないが、1~500 μm のものが用いられる。

【0023】本発明の共有結合結晶を粉体として用いる場合、その粉体の少なくとも表面層部分を修飾することも可能である。例えば、金、銀、カーボン、ニッケル、銅等の電子伝導性のよい物質や、炭酸リチウム、ホウ素ガラス、固体電解質等のイオン伝導性のよい物質をメッキ、焼結、メカノフュージョン、蒸着等の技術を応用してコートすることが挙げられる。

【0024】固体電解質を用いた電池形状としては、円筒形、角形、コイン形、ボタン形、扁平形、フィルム状等が挙げられる。中でも、高エネルギー密度を達成するためには非水固体電解質電池の電池形状としてはフィルム状であることが望ましい。

【0025】

【実施例】以下、本発明の実施例について説明する。

【0026】（本発明）高純度化学（株）製リン酸鉄（ $FePO_4 \cdot 2H_2O$ ）を200℃で真空乾燥し、無水のリン酸鉄（ $FePO_4$ ）を負極活物質として用いた。正極活物質は、水酸化コバルト（ $Co(OH)_2$ ）と水酸化ニッケル（ $Ni(OH)_2$ ）を等モル均一に混合し、さらに $LiOH \cdot H_2O$ と混合し、これらを乾燥空気雰囲気下において750℃で20時間熱処理して得たニッケル・コバルト酸リチウム（ $LiNi_{0.5}Co_{0.5}O_2$ ）を正極活物質として用いた。

【0027】ビスフェノールAのエチレンオキシド付加体をアクリレート化したものを高分子マトリックス材料モノマー（モノマー）として用いた。平均分子量は約500であった。ここに含有させる電解液として、 γ -ブチロラクトンに $LiBF_4$ を1mol/リットルとなるように溶解したものを用いた。

【0028】負極の調整方法として、集電体である銅箔35 μm 上に負極活物質である $FePO_4$ とケッチェンブラックをそれぞれ10gと0.2g、前述のモノマー1.2gと前述の電解液4.8gとを混合したものを塗布して電子線を照射し、重合を行った。

【0029】正極の調整方法として、集電体であるアルミニウム箔50 μm 上にアンダーコートとしてカーボン被膜を塗布・乾燥し、その上に $LiNi_{0.5}Co_{0.5}O_2$ とケッチェンブラックをそれぞれ10gと0.2g、前述のモノマー1.2gと前述の電解液4.8gとを混合したものを塗布して電子線を照射し、重合を行った。

【0030】ポリエチレンオキシドとポリプロピレンオキシドの共重合体で3官能のアクリルエステルと前

述の電解液を3:7で混合したものを正極、負極上に塗布、硬化し各々45 μ mの非水固体電解質層を設けた。

【0031】作製した正極/電解質と電解質/負極を張り合わせて電極周囲にホットメルト接着剤を設置後、四角形である3辺をヒートシールし、残りの1辺を真空下でヒートシールした。

【0032】図1に本発明非水固体電解質電池の断面を示す。図1において、1は集電体、2は封口材、3は正極、4は負極、5は非水固体電解質層である。

【0033】(比較例) 負極活物質としてグラファイトを用いること以外は上記本発明と同様に非水固体電解質電池を作製した。

【0034】これらのセルを用いて充放電試験を行った。充放電試験は室温で実施した。充放電は10時間率で行い、本発明電池においては充電終止電圧3.0V、放電終止電圧を2.0Vとした。一方、比較電池においては充電終止電圧を4.2V、放電終止電圧を3.0Vとした。以上の本発明および比較例についてサイクル試験を実施した結果を表1に示す。

【0035】

【表1】

区 分	100サイクル後の サイクル劣化率 (%)
本発明	9.7
比較例	3.9

*【0036】表1のに示した如く、各電池について1サイクル目の放電容量を同じにし、サイクル特性を調査した。100サイクル後のサイクル劣化率を比べると明らかにサイクル特性に差が有ることがわかる。理由は定かではないが、非水固体電解質電池の場合、充放電に伴う活物質の膨張、収縮が、活物質と非水固体電解質との界面に隙間を生じさせ、活物質の孤立化を起し、サイクル劣化が生じているものと考えられる。特にこの現象は、フィルム状のような外部からの緊圧をかけにくいセル構造に生じることが考えられる。つまり、充放電の際に膨張収縮の大きなグラファイトを用いた場合、この現象が顕著に現れたものと考えられる。

【0037】なお、本発明は上記実施例に記載された活物質の出発原料、製造方法、正極、負極、電解質、セパレータ及び電池形状などに限定されるものではない。また、上記実施例においては、リン酸化合物を負極活物質として用いているが、正極活物質としても使用可能であることは言うまでもない。さらに、電池の形状についてもフィルム状に限定されるものではない。

20 【0038】

*【発明の効果】本発明は上述の如く構成されているので、軽量で優れたサイクル特性を示し、かつ液漏れのない安全な非水固体電解質電池を提供できる。

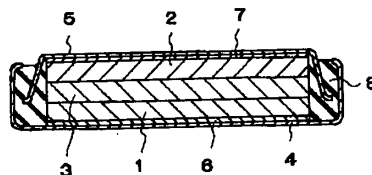
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明非水固体電解質電池の断面図である。

【符号の説明】

- 1 集電体
- 2 封口材
- 3 正極
- 30 4 負極
- 5 固体電解質層

【図1】



【手続補正書】

【提出日】平成9年6月26日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】符号の説明

【補正方法】変更

【補正内容】

【符号の説明】

- 1 正極
- 2 負極
- 3 セパレータ
- 4 正極缶
- 5 負極缶
- 6 正極集電体
- 50 7 負極集電体

8 絶縁パッキング